

第 90131391 號
再審(訴願)引證附件

申請日期	88.12.22
案 號	88122625
類 別	Ex 11-2/62

A4
C4

466342

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	氣體中微量不純物之分析方法及裝置
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	1 西 名 明 2 佐藤 哲也
	國 籍	日本
三、申請人	住、居所	1 日本東京都港區西新橋 1 丁目 16 番 7 號 2 日本東京都港區西新橋 1 丁目 16 番 7 號
	姓 名 (名稱)	日本酸素股份有限公司
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本日本東京都港區西新橋 1 丁目 16 番 7 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	田 口 博

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:氣體中微量不純物之分析方法及裝置)

一種氣體中微量不純物之分析方法及裝置，不會有複雜化的圓柱配置或流路之構造，而且能夠以較簡單操作來進行高感應度的極微量不純物的分析。在氣相層析儀的下端，設置大氣壓離子化質譜儀而成複合分析計，在測定各種高純度氣體中的 ppb~次 ppb 準位的微量不純物時，在氣相層析儀的承載氣體或氣相層析儀所流出氣體添加氣體，其使用混合複數個氣體的混合氣體作為精製氣體。

英文發明摘要(發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

466342

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， <input checked="" type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
1 日本	1999/01/25	11-15421	
2 日本	1999/12/14	11-354890	

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (|)

本發明是有關於氣體中微量不純物之分析方法及裝置，更詳細的說，將氣相層析儀和大氣壓離子化質譜儀組合成的複合分析計，以高感應度來測量各種高純度氣體中之 ppb~次 ppb 準位的微量不純物的方法及裝置。

對於氣相層析儀和大氣壓離子化質譜儀組合成的複合分析計，來分析高純度氣體中的不純物情況，只有以通常所使用包裝圓柱(Packed-column)，來使用氣相層析儀流出氣體(30~50cc/min)，因此通常大氣壓離子化質譜儀上無法達成必要的氣體流量(100~500 cc/min)，所以在氣相層析儀之流出氣體上，對該氣相層析儀使用承載氣體和同種類的精製氣體來作一定量的添加，然後導入到大氣壓離子化質譜儀上(參考特開平 6-3461 號公報、特開平 9-15207)。

在上述承載氣體和精製氣體上，通常使用高純度氮氣或氬氣，特別是氮氣，由於其離子化電位為 24.59eV，遠高於其他承載氣體，對氮氣以外的不純物可以全部檢查出來，，所以使用氮氣做為承載氣體的情形很普遍。

然而，使用氮氣作為承載氣體的情況時，能夠真正的檢查出全部的對象不純物，另一方面也對二氧化碳、氮氣、氬氣等主要成分具有高感應度，但是這些的主要成分離子也會多種不同質量數的生成，因此對於主要成分離子的分離，很難檢查出相關的不完全的不純物，使得在高感度的測定上變的困難許多。

因此，在大氣壓離子化質譜儀所導入前，先進行分離不純物成分和主成分，使測定感應度提高。例如設計部分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(二)

分割(Part cut)法等複雜的應用圓柱(Column)流路，將主成分從氣相層析儀來流出以試前分割

但是，此種方法在主成分與不純物接近情況下，要完全的將主成分作分離去除有困難，由於主成分會流入大氣壓離子化質譜儀，所以在分析不純物時所受干擾等增加下，影響到感應度而造成劣化情形。

此外，因為考慮到主成分流出的時間等、圓柱狀態等、長期間使用多少，而無法對標的物成分中不純物完全分離去除，因此為防止上述情形，必須要定期的確認流出時間，以及所要多久時間。另外，為了要將主成分去除，必須使用複數個圓柱流路，也造成流路等複雜的問題。

其他別的方法，如由吸著劑將主成分去除的方法等，這些將主成分除時，同時也將不純物完全去除，或在主成分去除時，由吸著劑以 ppb~ppm 準位，但卻會產生種種不純物，因此對於 ppb 準位的精準測試成為很大的問題。

另外，對於大氣壓離子化質譜儀，因為產生氦氣為多量所產生的質量數 16 之氦氣分類(Cluster)(He_4^+)，在對分子量 16 之甲烷分析時，以質量數 15 的(CH_3^+)進行測定，但是質量數 15 之感應度在對質量數 16(CH_4^+)卻有更惡化的問題。另外，氦氣在比起其他氣體上放電較為不安定，由於主成分的安定性差，氦氣成分(He_2^+)能夠結合質子(Proton)，而以質量數 9(He_2H^+)來觀測的氫氣的感應度，也有惡化的問題。

另一方面，氫氣之放電狀態良好，這是因為氫氣的離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

子化能量(15.76eV)與氮氣之離子化能量(15.58eV)相近，引起的些微的電荷移動反應，但在氮氣、氬氣等卻會造成更大問題，因為氬氣不能對離子化能量高的不純物進行測定。

因此，例如高純度酸素氣體中的不純物以 1ppb 以下的高感度來測定的情況，對於不純物的氮氣或氬氣的分析，以氬氣使用來進行，其他的氬氣、甲烷、一氧化碳、二氧化碳的分析，則使用氬氣來進行是必要的。因此在氮氣等的分析時，供給氬氣作為承載氣體及精製氣體是必要的話，則供給氣體的切換必須要很大間隔的時間，對高純度氣體的使用現場等要求迅速的測試不純物的狀況，成為很大的問題所在。

其中，在只有使用大氣壓離子化質譜儀進行分析情況時，被提出在試料氣體上混入特定的氣體(第三成分)(參考特開平 6-74940 號公報)。但是，以此種方法，在混入第三成分中的不純物下，對於試料氣體中的不純物分析產生重大影響，所以預先確認第三成分的不純物，成為問題所在。

例如，對於氬氣中所含的不純物在對氮氣的測定下，氬氣和氮氣的離子化能量相近，所以對於感應度極差，以 ppb 準位測定就有困難，因此以試料氣體的氬氣中，添加幾%準位的氬氣，並利用質子注入的移動，然後以大氣壓離子化質譜儀直接測定的方法有人提出。在此種方法下，由於添加氬氣中的氮氣不純物的確認、與氬氣中同質量數的一氧化碳在區分在非常困難，因此並需檢查氮氣與一氧

五、發明說明(4)

化碳的合計，並對於試料氣體中的一氧化碳的濃度也必需預先正確掌握。因此，對於氫氣中的 ppb 準位之氮氣測定，之前所必須測定的項目很多，包括許多繁雜的作業。

在此，本發明之氣體中的微量不純物之分析方法與裝置，並不增加圓柱的配置、流路構造的複雜度，而且能夠以簡單的操作進行高感應度的極微量不純物之分析。

為達成上述和其他目的，本發明之氣體中微量不純物之分析方法，由一承載氣體搬送試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以一氣相層析儀作分離，由該氣相層析儀所流出氣體，導入到一大氣壓離子化質譜儀，並將該微量不純物作分析的方法，其中該承載氣體係使用一混合氣體。

另外，本發明也可由一承載氣體搬送試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以一氣相層析儀作分離，由該氣相層析儀所流出氣體，導入到一大氣壓離子化質譜儀，並將該微量不純物作分析的方法，其中該承載氣體和精製氣體至少有一個使用混合氣體。

此外，本發明之方法由一承載氣體搬送試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以一氣相層析儀作分離，由該氣相層析儀所流出氣體，導入到一大氣壓離子化質譜儀，並將該微量不純物作分析的方法，其中該承載氣體使用單一成分氣體，同時在該流出氣體、承載氣體為添加不同種類的精製氣體。

如上所述，當承載氣體為氮氣情況時，添加精製氣體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (5)

為單獨的氫氣、或氮氣和氫氣的混合氣體、氮氣或氫氣與氫氣的混合氣體，當承載氣體為氫氣情況時，添加精製氣體為單獨的氮氣、或氮氣和氫氣的混合氣體。

此外，本發明方法包括以氮氣作為承載氣體，在一氣相層析儀上導入試料氣體，將試料氣體中的主成分與微量不純物分離，從氣相層析儀流出氣體以單獨的氫氣之精製氣體或從添加氫氣或氮氣所混合成的精製氣體，在大氣壓離子化質譜儀導入，將該微量不純物作分析，將以質量數 41 或 81 作為不純物的氫氣，以質量數 16 作為甲烷分別檢查出來。

另外，還以氮氣作為承載氣體，在一氣相層析儀上導入試料氣體，將試料氣體中的主成分與微量不純物分離，從氣相層析儀流出氣體添加精製氣體，在大氣壓離子化質譜儀導入，對微量不純物作分析，其中上述精製氣體係單獨氮氣的精製氣體、氮氣和氫氣混合的精製氣體以及氮氣或氫氣與氫氣混合的精製氣體的至少兩種切換使用。

此外，本發明之分析裝置包括：一氣相層析儀，分離由一承載氣體搬送試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以及一大氣壓離子化質譜儀連接在該氣相層析儀下端，在該氣相層析儀之氣體導出部和該大氣壓離子化質譜儀之氣體導入部之間的路徑上，設計精製氣體添加路徑，用以添加從氣相層析儀流出氣體之精製氣體，在該精製氣體添加路徑上，設計承載氣體和同種的精製氣體供應的路徑，與不同種類的精製氣體供給的路徑，並設計一混合比例調節

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

裝置，以調節兩精製氣體的混合比例。其中精製氣體添加路徑上，由該流出氣體的種類，設計添加量控制裝置以調節精製氣體的添加量。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

圖式之簡單說明：

第 1 圖繪示本發明裝置的第 1 實施例系統圖形；

第 2 圖繪示本發明裝置的第 2 實施例系統圖形；

第 3 圖繪示本發明裝置的第 3 實施例系統圖形；

第 4 圖繪示本發明裝置的第 4 實施例系統圖形；

第 5 圖繪示關於第 1 實施例之氫氣濃度與各種不純物的最高強度關係圖形；

第 6 圖繪示關於第 1 實施例之有無氫氣下，甲烷的最高狀態比較圖形；

第 7 圖繪示關於第 1 實施例加入氫氣時，甲烷的檢查數量線圖形；

第 8 圖繪示關於第 2 實施例之有無氫氣下，一氧化碳的最高狀態比較圖形；

第 9 圖繪示關於第 2 實施例加入氫氣時，一氧化碳的檢查數量線圖形；

第 10 圖繪示關於第 3 實施例之有無氮氣下，二氧化碳的最高狀態比較圖形；

第 11 圖繪示關於第 5 實施例之有無氫氣下，氮氣的最

五、發明說明(7)

高狀態比較圖形；以及

第12圖繪示關於第5實施例加入氫氣下，氮氣的檢查數量線圖形。

圖式之標號說明：

- 10: 氣相層析儀
- 11: 大氣壓離子化質譜儀
- 12: 八方氣體切換栓
- 13: 分離柱
- 14a、14b: 計量管
- 15: 試料氣體導入路徑
- 16: 承載氣體導入路徑
- 17: 壓力計
- 18: 回饋試壓力調節器
- 19: 流量計
- 20: 排氣路徑
- 21: 分離氣體流出路徑
- 22: 離子源部
- 23: 質量分離部、檢出部
- 24: 氣體導入路徑
- 25: 氣體導出路徑
- 26: 壓力計
- 27: 回饋式壓力調節器
- 28: 質量流量馬達
- 30: 主精製氣體供給系統

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (8)

- 31:副精製氣體供給系統
- 32:精製氣體供給量控制裝置
- 33、34:壓力調節活塞
- 35、36:精製器
- 37:路徑
- 38:質量流量馬達
- 39:路徑
- 40:主精製氣體用質量流量控制器
- 41:副精製氣體用質量流量控制器
- 42:供給活塞
- 43:排氣活塞
- 44:氣體添加路徑
- 51、52: 壓力調節活塞
- 53、54:精製器
- 55、56: 質量流量控制器
- 57:主精製氣體供給系統
- 58:副精製氣體供給系統
- 61:氣體容器
- 62:壓力調節活塞
- 63:精製器
- 64:質量流量控制器

實施例

第 1 圖繪示本發明裝置的第 1 實施例系統圖。此分析裝置包括主精製氣體供給系統 30、副精製供給系統 31 以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

及精製氣體供給量控制手段 32。其中主精製氣體供給系統 30 位於分離試料氣體中的主要成分和微量不純物的氣相層析儀 10 的下側，配置作為氣相層析儀 10 之檢出部的大氣壓離子化質譜儀 11，同時在氣相層析儀 10 的承載氣體及氣相層析儀 10 的流出氣體以添加的精製氣體，供給作為主精製氣體。副精製供給系統 31 在主精製氣體混合後，於流出氣體上供給添加的副精製氣體，精製氣體供給量控制手段 32 控制於流出氣體所添加的主精製氣體和副精製氣體的供給量。

氣相層析儀 10 藉由八方氣體切換栓 12，包括連以分離劑充填的分離圓柱 13、2 個計量管 14a、14b、與試料氣體連接的試料氣體導入路徑 15、與主精製氣體供給系統 30 連接的承載氣體導入路徑 16、以及具有壓力計 17、回饋試壓力調節器 18 以及流量計 19 連接的排氣路徑 20。由八方氣體切換栓 12 操作下，以計量管 14a、14b 導入計量的試料氣體於分離圓柱 13，以分離圓柱 13 來分離試料氣體中的各成分，並在分離氣體流出路徑 21 上依序導出。

大氣壓離子化質譜儀 11 包括離子源部 22 和質量分離部、檢出部 23。離子源部 22 連接到與分離氣體流出路徑 21 連接的氣體導入路徑 24，以及連接到將剩餘氣體排出的氣體導出路徑 25。另外，氣體導出路徑 25 為保持離子源部 22 在一定壓力，設計壓力計 26、回饋式壓力調節器 27 以及質量流量馬達 28。

主精製氣體供給系統 30 和副精製氣體供給系統 31 分

五、發明說明 (16)

別具有壓力調節活塞 33、34 精製器 35、36。主精製氣體供給系統 30 在精製器 35 下側分歧為兩個方向，一個方向的路徑 37 為藉由質量流量馬達 38，連接到氣相層析儀 10 的承載氣體導入路徑 16，另一方向的路徑 39 連接到精製氣體供給量控制裝置 32。另外，副精製氣體供給系統 31 連接到精製器 36 下流，與精製氣體供給量控制裝置 32 之間。

精製氣體供給量控制裝置 32 從路徑 39 導入主精製氣體與從副精製氣體供給系統 31 導入副精製氣體，並以固定比例混合，同時為調節所流出氣體的添加量，包括一主精製氣體用質量流量控制器 40 及副精製氣體用質量流量控制器 41，同時具有控制副精製氣體供給的供給活塞 42、排氣活塞 43，混合後的精製氣體導出路徑(氣體添加路徑)44，連接到從分離氣體流出路徑 21 於氣體導入路徑 24 的路徑之中間。

其中，在精製氣體供給量控制裝置 32 上設計有兩質量流量控制器 40、41 的流量設定和為控制活塞 42、43 開關的自動控制器(程序控制器)，由氣相層析儀 10 的運轉等的連動下，能夠將精製氣體比例混合、氣體添加量的變更等作成自動化。

主精製氣體及副精製氣體在以氣相層析儀 10 的成分分離、大氣壓離子化質譜儀 20 的成分分析下，以不會給予影響範圍內的任意精製氣體，例如能夠分別單獨使用氦氣、氬氣、氮氣、氫氣等，更適合的是能夠使用氦氣和氬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(II)

氣的混合氣體、氮氣和氫氣的混合氣體、氫氣和氫氣的混合氣體。另外，在分離圓柱 13 上所充填的分離劑能夠使用分子篩(Molecular sieve)系、(Uni-beads)系等的任意分離劑。

接著，使用上述裝置，以試料氣體中微量不純物分析的順序之一個例子來說明。

首先，對個別質量流量控制器、回饋式壓力調節器設定值作設定，使個別氣體的流量、系統內的壓力對應到分析條件下的狀態。並且從試料氣體導入路徑 15 將試料氣體導入，藉由八方氣體切換栓 12 以計量管 14a、14b 的任一個的一個方向，例如在計量管 14a 上將試料氣體流通。

接著，將八方氣體切換栓 12 操作，並使試料氣體在計量管 14a 流動的承載氣體以切換方式流動，以計量管 14a 來計量固定量的試料氣體，伴隨著承載氣體，並在分離圓柱 13 來導入，再分離劑中一邊對成分分離，一邊進到分離圓柱內部，各種成分以固定的順序從分離氣體流出路徑 21 來流出。

分離氣體流出路徑 21 所流出氣體(氣相層析儀的流出氣體)，從氣體添加路徑 44 所導入的精製氣體來作固定量的添加，並在大氣壓離子化質譜儀 11 的離子部 22 導入到氣體導入路徑 24。此離子源部 22 由在回饋式壓力調節器 27 的固定壓力下，例如保持在 $0.4\text{kg/cm}^2\text{G}(0.04\text{Mpa})$ ，對於在離子源部 22 所導入離子化氣體的一部份，流通到狹縫，並流入到質量分離部、檢出部 23，使得每個質量分離，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

姓

五、發明說明(12)

檢查出各成分離子電流。

在分析試料氣體中的不純物時，主精製氣體和副精製氣體應適當的選擇，且由於在氣相層析儀所流出之添加量和混合比例適當的來設定下，能夠進行以高感應度進行高精度分析。另外，在添加的精製氣體中含有分析對象的不純物和同種的不純物，所以前段的氣相層析儀 10 能夠進行成分分離。從事料氣體中的不純物之最高值可以確實的檢查出來，在單獨使用大氣壓離子化質譜儀就不需要如以前所使用裝置一般，要確認精製氣體中的不純物。

在流出氣體所添加精製氣體的組合(混合比例)、添加量上，對於成為試料氣體的主成分和測試對象的不純物，可以在主精製氣體和副精製氣體的種類等設定適當的對應值，對於上述實施例中，由於兩質量流量控制器 40、41 以適當的流量值來設定，所以能夠以任意的混合比例來選擇，另外將供給活塞 42 關閉，並對排氣活塞 43 打開，所以能夠在流出氣體上只添加固定流量的主精製氣體。

因此，由於承載氣體添加不同的副精製氣體，所以能夠去除到影響試料氣體之主成分的部分。例如主精製氣體以氮氣、副精製氣體以氫氣的情況下，當然在試料氣體的主成分為氫氣時，甚至主成分換成氮氣情況時，由於添加氮氣和氫氣的混合氣體，所以主成分的氮氣真的被消滅，另外即使主成分為氧氣的情況下，只有氮氣時將比氫氣時，氧氣的反應速度有一個單位程度的延遲，對主成分的影響將有一個單位程度的減少，在此後可以以高感應度方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(13)

式對檢查出的不純物能測定。然而，由於添加氫氣，所以大氣壓離子化質譜儀 11 的放電也安定，減少習知的干擾，而得到基本的安定化。

另外，主精製氣體使用氮氣、副精製氣體使用氫氣的情況下，氮氣成為承載氣體，所以對於氣相層析儀 10 的分離圓柱 13 能夠得到較佳的安定性，同時由於在流出氣體為添加氮氣和氫氣的混合氣體，對從前以質量 9 所測定的氫氣不純物，能夠由以質量數 41 或 81 來測定，使得由以前質量數 15 以質量數 16 所測定甲烷成為可能，所以能夠使得這些測定感應度效果大幅向上提昇。

換言之，在添加氮氣和氫氣的混合氣體情況下，因為氮氣的破壞，所以只有於氮氣的下生成(He_4^+)。因此能夠減低質量數 16 之空白(Blank)，所以用質量數 16 來測定的不純物甲烷成為可能。同時由於不純物的氫氣也添加氫氣，使得 Ar^+ 、 Ar_2^+ 成為反應的重點，所以沒有干擾較大的質量數 9 的(He_2H^+)，造成以干擾較少的質量數 41(ArH^+) 或質量數 81(Ar_2H^+) 的測定成為可能。

另一方面，在主精製氣體使用氮氣、副精製氣體使用氫氣情況下，由於在流出氣體以單獨的氮氣和氮氣與氫氣的混合氣體來作為添加氣體的切換，所以在混合氣體的添加上，對於檢查出困難的氮氣、氖氣、氫氣等不純物，也能夠以單獨的添加氫器而作高感應度的測試，所以能夠同時達成分析對象成分的擴大與感應度的向上提高。加上，承載氣體能夠連續使用氫器作為主精製氣體，所以能夠省

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

結

五、發明說明 (14)

略承載氣體變更的時間間隔。此外，在流出氣體中，以從氣相層析儀 10 所流出之添加的精製氣體量，能夠因應氣體的種類而作增減。

在使用氮氣和氬氣的情況下，對於氮氣與氬氣的比例能任意的設定，因此在承載氣體為氮氣時，通常添加氣體中的氬氣濃度必須適當調整在 0~50%。

另外，對於氬氣中含有不純物為氮氣的測定情況中，上述很多的作業是必要的，在大氣氬離子化質譜儀的離子源內沒有同時將試料氣體與氬氣直接導入，所以以氣相層析儀分離後所添加的混合氣體，含有氬氣的混合精製氣體，例如由於使用氮氣或氬氣與氬氣混合的精製氣體，所以能夠忽略在氬氣中氮氣不純物的影響。且因為氣相層析儀的分離能量可以分離一氧化碳和氮氣，所以氬氣中得不純物氮氣，可以分別測定精準度。其中對於氬氣的添加方法，使用承載氣體以含有氬氣的混合氣體較佳。另外，由於利用離子注入移動反應，所以對不純物的測定時能夠提高感應度，由於氬氣的添加所以能夠期待感應度向上提高。

其中，氣相層析儀 10、大氣壓離子化質譜儀 11 能夠使用與習知相同的裝置，沒有必要使用特別的方法。另外，對於成為試料氣體之主成分和分析對象得不純物成分並沒有特定的限定。沒有單單以氧氣、氮氣、氬氣、氬氣、氬氣、氬氣(Xe)、氬氣(Kr)等高純度的氣體，硅烷(Silane)、砷化三氬(Arsine)、磷化氬(Phosphine)等的半導體材料氣體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

中的不純物分析也可以適用。另外，在流出氣體，例如也能夠添加氦氣、氬氣、氖氣等三成分以上的精製氣體。

第 2 圖繪示本發明裝置的第 2 實施例的系統圖形。此分析裝置在分離氣體流出路徑 21 所導出得流出氣體中，來添加固定量的主精製氣體，並在此下端側添加副精製氣體。在此種情況，由控制兩質量流量控制器 40、41 之流量設定、活塞 42、43 的開閉，所以能夠對流出氣體以希望的精製氣體的數量、以及所希望的混合比例來添加。

其中，其他裝置構成能夠與第 1 實施例相同的來形成，所以對相同構成要素使用相同符號，並省略其詳細說明(線面個實施例也相同)。

第 3 圖與第 4 圖分別為本發明第 3 實施例與第 4 實施例的系統圖形。在兩實施例裝置，由於在大氣壓離子化質譜儀 11 只要達到通常所需最低氣體量，所以就能夠增加氣相層析儀 10 的流出量，或達到氣相層析儀 10 通常所流出量，所以能夠減少大氣壓離子化質譜儀 11 的最低氣體量，因此在氣相層析儀 10 所流出氣體上，進行以大氣壓離子化質譜儀 11 而沒有添加精製氣體之情況，所顯示的裝置構成一個例子。

另外，如在第 3 圖所示裝置，在氣相層析儀 10 之承載氣體導入路徑 16 上連接到主精製氣體供給系統 57、副精製供給系統 58 所分別具有的壓力調節活塞 51、52，精製器 53、54，質量流量控制器 55、56。作為氣相層析儀 10 的承載氣體可以為主精製氣體或副精製氣體任何的單獨一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

出氣體上以 328cc/min 的添加氣體量，並在氮氣中加入氬氣(副精製氣體)，且氬氣濃度變化在 0~90%的範圍內，然後進行氬氣、甲烷、一氧化碳、二氧化碳的分析。氬氣濃度和各種不純物的最高強度關係如第 5 圖所示。

從第 5 圖可以看出，在沒有加入氬氣的情況下(氬氣濃度為 0%)的最高強度比較下，與在氮氣中加入氬氣時的最高強度，可以很清楚看出那一個情況是較高的。

另外，在第 6 圖中為對甲烷分析，包括無氬氣的情況(第 6A 圖)與氬氣濃度 5%的情況(第 6B 圖)所顯示的測定最高值。在加入氬氣的情況下，基準線(Baseline)的干擾降低，基準線趨於安定化。另外，在第 7 圖中對加入氬氣時的所顯示甲烷之檢量線。在此種情況下，將得到較為良好的直線性，而精準度也十分的高。

從這些結果，使用氬氣濃度 5%的氮氣，即氬氣混合氣體的情況下氧氣氣體中氬氣的檢出界線(S/N=2 下面使用相同單位)為 0.5ppb、甲烷的檢出界限為 0.2ppb、一氧化碳的檢出界限為 0.3ppb。其中，在沒有加入氬氣情況下，氬氣的檢出界線為 2ppb、甲烷的檢出界限為 2ppb、一氧化碳的檢出界限為 1ppb、氮氣為 0.5ppb。

一般測定流通的高純度氧氣氣體(99.99995%以上)之不純物，得到分析結果為氬氣的檢出界線為 1ppb、甲烷的檢出界限為 0.3ppb、一氧化碳的檢出界限為 1.5ppb、氮氣為 11ppb。在此種情況下，在此種情況下來變更承載氣體的種類，在流出氣體上，只有氮氣為添加氣體，與只有氮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

氣和氫氣(5%)的混合氣體來切換，能夠以 30 分鐘的短時間進行 4 種成分在次 pbb 準位的不純物分析。

實施例 2

以氮氣作為試料氣體，除測試不純物的對象為一氧化碳，在流出氣體上添加氣體的合計量為 420cc/min 外，進行與實施例略為相同條件的操作。第 8 圖顯示無氫氣情況(第 8A 圖)與氫氣濃度 3%的情況(第 8B 圖)的測定最高值。

從第 8 圖可以看出，沒有加入氫氣只有氮氣的情況下比較下，氫氣濃度 3%最高強度較高，另外，基準線也較安定。在第 9 圖為得到實驗結果之氫氣濃度 3%情況的檢量線。由此，一氧化碳的檢出界線成為 0.3ppb。

實施例 3

使用第 1 圖繪示的構成裝置，分別使用氫氣作為主精製氣體、氮氣作為副精製氣體，以進行氮氣氣體中二氧化碳的測定。分離圓柱使用在直徑 4mm、長度 1m 之不銹鋼製的圓柱，充填(unibead)1S。試料氣體的採取量為 4cc、承載氣體為 112cc/min。

此外，在流出氣體所添加氣體量為 420cc/min，進行以沒有加入氮氣情況(第 10A 圖)與添加精製氣體中氮氣為 50%情況(第 10B 圖)的分析。此結果由第 10 圖可以看出，由於加入氮氣下，最高強度有數倍高的增加。另外，在只有使用氫氣的情況下的檢出界限為 0.6ppb，而在流出氣體氮氣由於添加 50%氫氣，所以能夠將檢出界線向上提升到 0.2ppb。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

實施例 4

使用第 3 圖繪示的構成裝置，進行氮氣氣體中的二氧化碳測定。氣相層析儀的分離圓柱為在直徑 4mm、長度 2m 之不銹鋼製的圓柱上，使用分子篩(Molecular sieve)13XS 的充填物件。試料氣體的採取量為 5cc、承載氣體(主精製氣體)使用氮氣流量為 112cc/min。

此外，甲烷氣體在對氮氣 110cc 使用氫氣 2cc 混合作為混合精製氣體(氫氣濃度約 2cc)。其中，分離圓柱的溫度為 35°C。另外，關於大氣壓離子化質譜儀，也在氣相層析儀所流出氣體上分別添加精製氣體，離子圓部內不可再大氣壓以下，同時裂口(Slit)半徑作成小尺寸，並在出口側之活塞的開關作調節。

此結果，對於只有氮氣之甲烷所使用的情況的二氧化碳的檢查出界線有 5ppb，在添加氫氣能夠使得檢出界線向上提升到 0.5ppb。

實施例 5

使用第 1 圖繪示的構成裝置，來將氫器氣體中所含氮氣不純物作測定。氣相層析儀的分離圓柱為在直徑 4mm、長度 2m 之不銹鋼製的圓柱上使用分子篩(Molecular sieve)13XS 的充填物件。試料氣體的採取量為 3cc、承載氣體(主精製氣體)使用氮氣流量為 42cc/min。

在流出氣體上，作為添加氣體有使用氮氣和氫氣的混合氣體，氫氣的含量為 0.05~0.4%的範圍。混合氣體的添加量在大氣壓離子化質譜儀設定導入氣體量 500cc/min。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

分析氮氣時，以沒有添加氫氣的第 11A 圖之測定結果與有添加氫氣的第 11B 圖之測定結果來分別表示。從兩個圖形中可以清楚看出，沒有添加氫氣時無法完全檢查出氮氣，由氫氣添加的質子注入移動反應下，能夠將 N_2 、 H^+ (質量數 29)檢查出來。

此外，在第 12 圖所示，添加氫氣混合氣體時的檢查數量線具有良好的直線性。從實驗的結果，氮氣在使用添加氣體為 0.05% 的氫氣混合氣體情況下，氫器中的氮氣所檢查出的檢出界限為 1ppb。

另外，對氫氣高純度氣體彈(Bomb)中的氫氣進行測定所含有的氮氣成分，檢查出 72ppb 的氮氣。此外，在吸氣(Getter)式精製器將氫器連接、精製，以進行氮氣的測定，而氮氣的含量成為 1ppb 以下。

由上面的說明，如果以本發明的方式，能夠以高感應度、高精密度來檢查出各種氣體中所存在微量不純物，雖然對有損其操作性且裝置構成複雜化，但卻能在短時間內分析出 ppb~ppt 準位的不純物。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種氣體中微量不純物之分析方法，包括：

對一承載氣體所搬送一試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以一氣相層析儀作分離，從該氣相層析儀所流出氣體，導入到一大氣壓離子化質譜儀，並將該微量不純物作分析的方法，其中該承載氣體係使用一混合氣體。

2. 一種氣體中微量不純物之分析方法，包括：

對一承載氣體搬送一試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以一氣相層析儀作分離，從該氣相層析儀所流出氣體，添加一精製氣體，並導入到一大氣壓離子化質譜儀，且將該微量不純物作分析的方法，其中該承載氣體和該精製氣體至少有一個使用混合氣體。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之氣體中微量不純物之分析方法，其中該混合氣體係由氫氣和氮氣的混合氣體。

4. 一種氣體中微量不純物之分析方法，包括：

對一承載氣體搬送一試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以一氣相層析儀作分離，從該氣相層析儀所流出氣體，導入到一大氣壓離子化質譜儀，並將該微量不純物作分析的方法，其中該承載氣體使用單一成分氣體，同時該流出氣體與該承載氣體為添加不同種類的精製氣體。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之氣體中微量不純物之分析方法，其中該承載氣體為氮氣情況時，添加精製氣體為單獨的氫氣、氮氣和氫氣的混合氣體、氮氣或氫氣與氮氣的混合氣體，該承載氣體為氫氣情況時，添加精製氣體

六、申請專利範圍

1. 一種氣體中微量不純物之分析方法，包括：

對一承載氣體所搬送一試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以一氣相層析儀作分離，從該氣相層析儀所流出氣體，導入到一大氣壓離子化質譜儀，並將該微量不純物作分析的方法，其中該承載氣體係使用一混合氣體。

2. 一種氣體中微量不純物之分析方法，包括：

對一承載氣體搬送一試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以一氣相層析儀作分離，從該氣相層析儀所流出氣體，添加一精製氣體，並導入到一大氣壓離子化質譜儀，且將該微量不純物作分析的方法，其中該承載氣體和該精製氣體至少有一個使用混合氣體。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之氣體中微量不純物之分析方法，其中該混合氣體係由氫氣和氮氣的混合氣體。

4. 一種氣體中微量不純物之分析方法，包括：

對一承載氣體搬送一試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以一氣相層析儀作分離，從該氣相層析儀所流出氣體，導入到一大氣壓離子化質譜儀，並將該微量不純物作分析的方法，其中該承載氣體使用單一成分氣體，同時該流出氣體與該承載氣體為添加不同種類的精製氣體。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之氣體中微量不純物之分析方法，其中該承載氣體為氮氣情況時，添加精製氣體為單獨的氫氣、氮氣和氫氣的混合氣體、氮氣或氫氣與氮氣的混合氣體，該承載氣體為氫氣情況時，添加精製氣體

六、申請專利範圍

為單獨的氦氣、或氦氣和氬氣的混合氣體。

6.一種氣體中微量不純物之分析方法，包括：

以氦氣作為一承載氣體，在一氣相層析儀上導入試料氣體，將該試料氣體中的主成分與微量不純物分離，從氣相層析儀流出氣體以單獨的氬氣之精製氣體、或從添加氬氣和氦氣所混合成的精製氣體，在大氣壓離子化質譜儀導入，將該微量不純物作分析，以質量數 41 或 81 作為不純物的氬氣，以質量數 16 來分別檢查出作為不純物的甲烷。

7.一種氣體中微量不純物之分析方法，包括：

以氦氣作為承載氣體，在一氣相層析儀上導入試料氣體，將該試料氣體中的主成分與微量不純物分離，從氣相層析儀流出氣體添加精製氣體，在大氣壓離子化質譜儀導入，對該微量不純物作分析，其中上述精製氣體係單獨氬氣的精製氣體、氦氣和氬氣混合的精製氣體以及氦氣或氬氣與氬氣混合的精製氣體中至少兩種切換使用。

8.如申請專利範圍第 2、4、5、6 或 7 項所述之氣體中微量不純物之分析方法，其中增減該精製氣體的添加量，係對應到該流出氣體種類的增減。

9.一種氣體中微量不純物之分析裝置，包括：

一氣相層析儀，分離由一承載氣體搬送試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以及一大氣壓離子化質譜儀連接在該氣相層析儀下端，在該氣相層析儀之氣體導出部和該大氣壓離子化質譜儀之氣體導入部之間的路徑上，設計精製氣體添加路徑，用以添加從氣相層析儀流出氣體之精製氣體，在該精製氣體添加路徑上，設計承載氣體和同種的

六、申請專利範圍

為單獨的氮氣、或氮氣和氬氣的混合氣體。

6. 一種氣體中微量不純物之分析方法，包括：

以氮氣作為一承載氣體，在一氣相層析儀上導入試料氣體，將該試料氣體中的主成分與微量不純物分離，從氣相層析儀流出氣體以單獨的氬氣之精製氣體、或從添加氬氣和氮氣所混合成的精製氣體，在大氣壓離子化質譜儀導入，將該微量不純物作分析，以質量數 41 或 81 作為不純物的氬氣，以質量數 16 來分別檢查出作為不純物的甲烷。

7. 一種氣體中微量不純物之分析方法，包括：

以氮氣作為承載氣體，在一氣相層析儀上導入試料氣體，將該試料氣體中的主成分與微量不純物分離，從氣相層析儀流出氣體添加精製氣體，在大氣壓離子化質譜儀導入，對該微量不純物作分析，其中上述精製氣體係單獨氮氣的精製氣體、氮氣和氬氣混合的精製氣體以及氮氣或氬氣與氬氣混合的精製氣體中至少兩種切換使用。

8. 如申請專利範圍第 2、4、5、6 或 7 項所述之氣體中微量不純物之分析方法，其中增減該精製氣體的添加量，係對應到該流出氣體種類的增減。

9. 一種氣體中微量不純物之分析裝置，包括：

一氣相層析儀，分離由一承載氣體搬送試料氣體中的一主成分和一微量不純物，以及一大氣壓離子化質譜儀連接在該氣相層析儀下端，在該氣相層析儀之氣體導出部和該大氣壓離子化質譜儀之氣體導入部之間的路徑上，設計精製氣體添加路徑，用以添加從氣相層析儀流出氣體之精製氣體，在該精製氣體添加路徑上，設計承載氣體和同種的

六、申請專利範圍

精製氣體供應的路徑，與不同種類的精製氣體供給的路徑，並設計一混合比例調節裝置，以調節兩精製氣體的混合比例。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之氣體中微量不純物之分析裝置，其中該精製氣體添加路徑上，由該流出氣體的種類，設計添加量控制裝置以調節精製氣體的添加量。

11.如申請專利範圍第 3 項所述之氣體中微量不純物之分析方法，其中增減該精製氣體的添加量，係對應到該流出氣體種類的增減。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

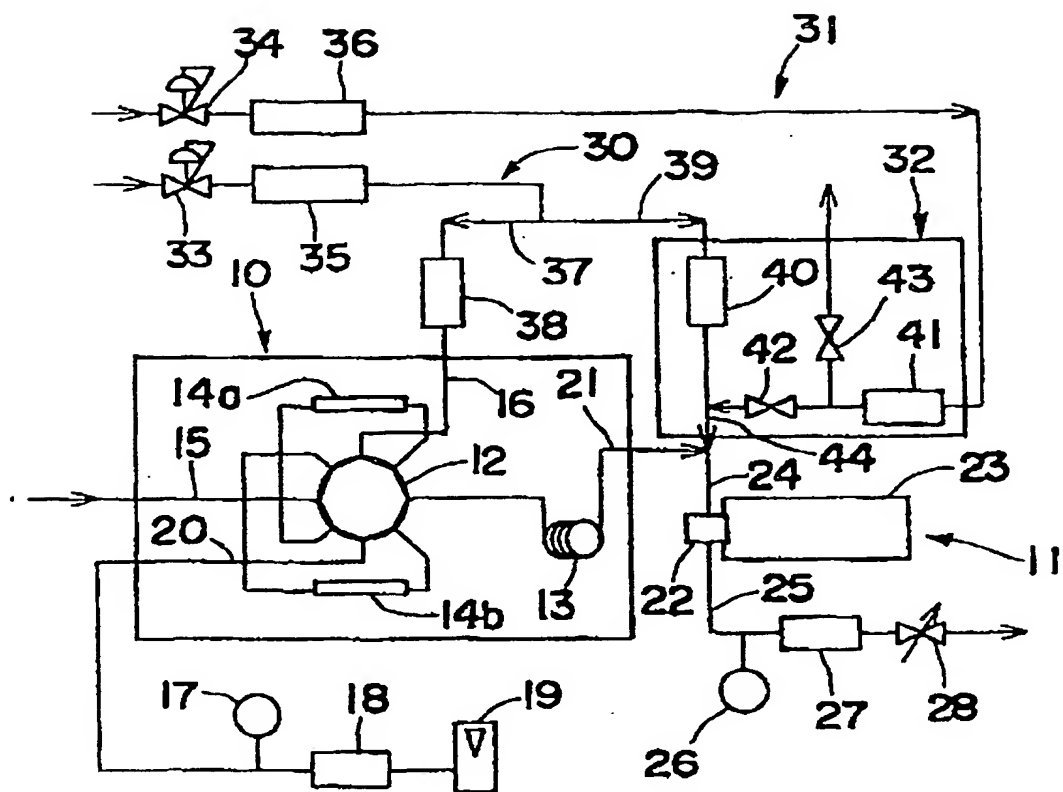
精製氣體供應的路徑，與不同種類的精製氣體供給的路徑，並設計一混合比例調節裝置，以調節兩精製氣體的混合比例。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之氣體中微量不純物之分析裝置，其中該精製氣體添加路徑上，由該流出氣體的種類，設計添加量控制裝置以調節精製氣體的添加量。

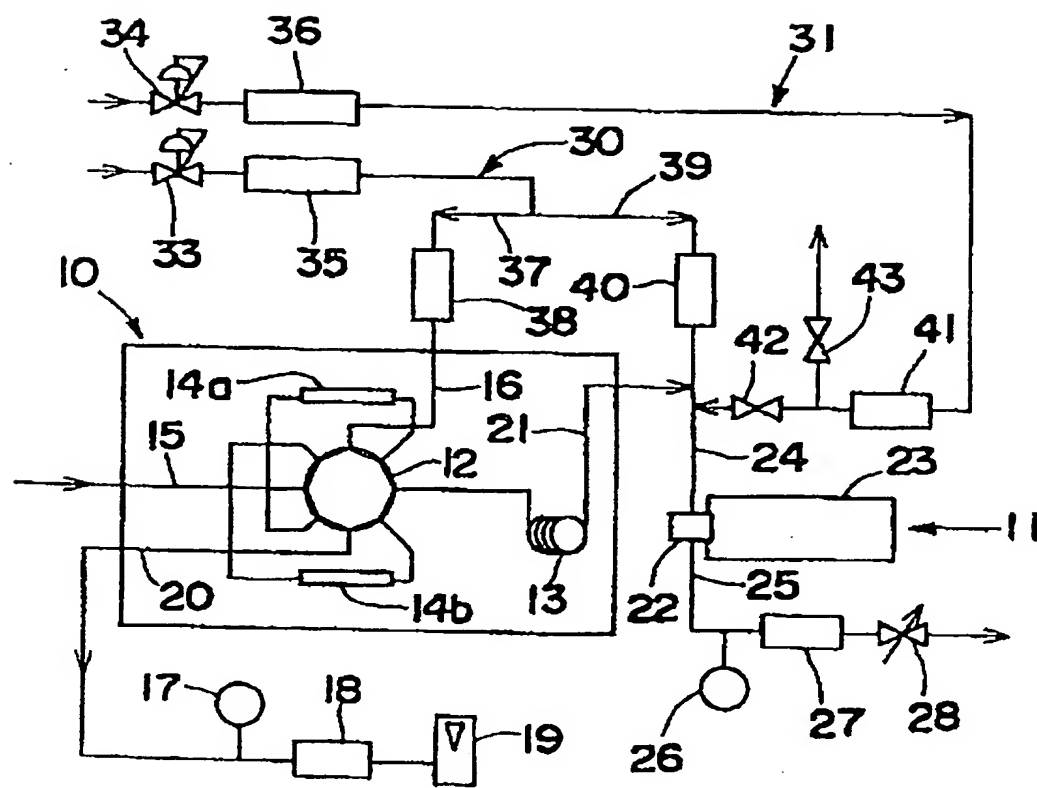
11. 如申請專利範圍第 3 項所述之氣體中微量不純物之分析方法，其中增減該精製氣體的添加量，係對應到該流出氣體種類的增減。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

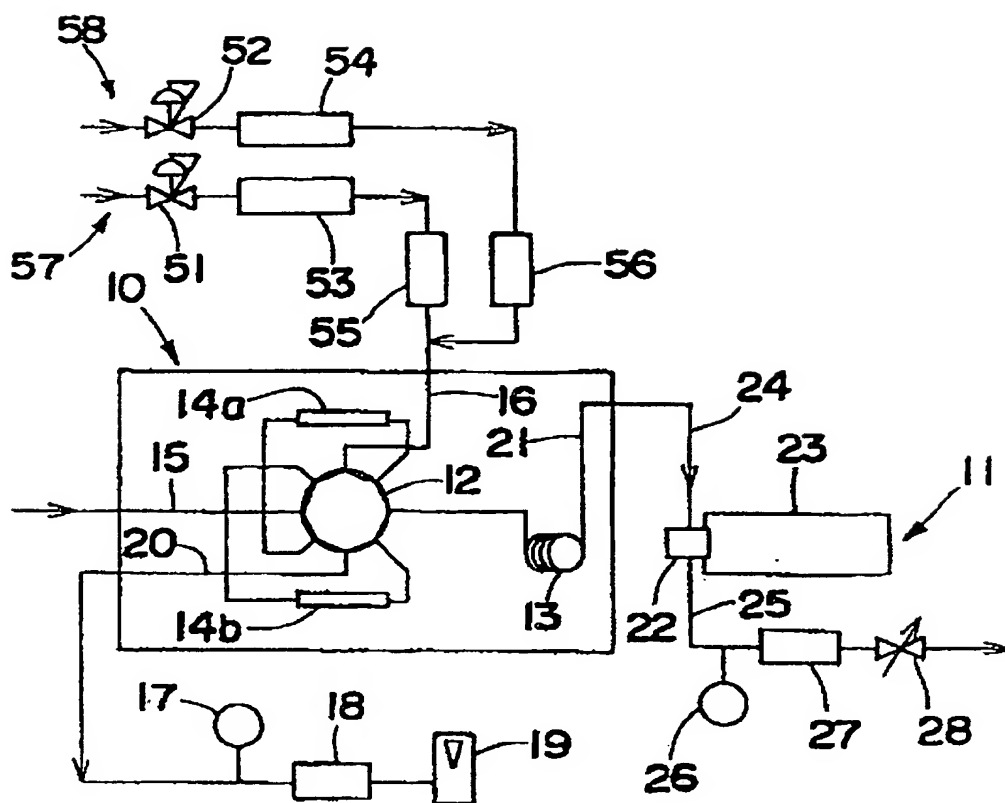
訂 · 線 · 裝



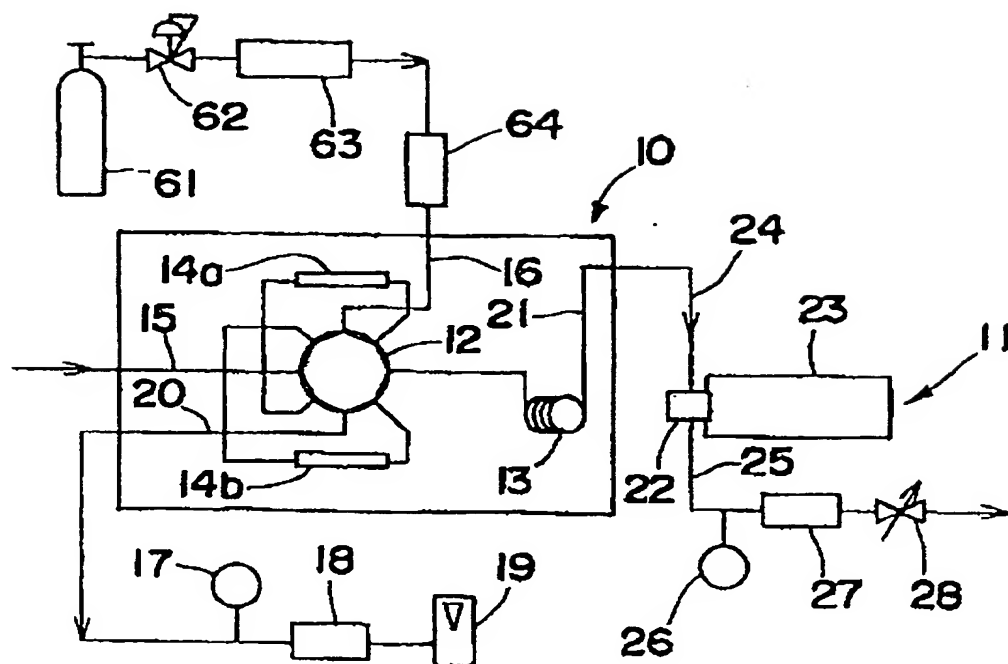
第 1 圖



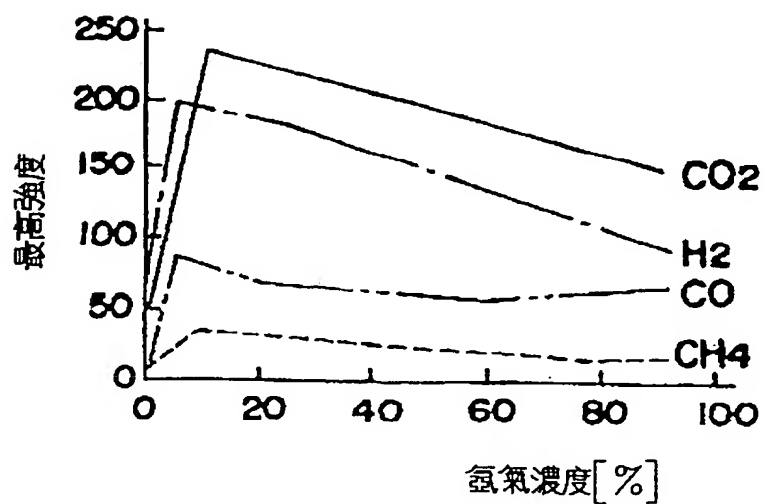
第 2 圖



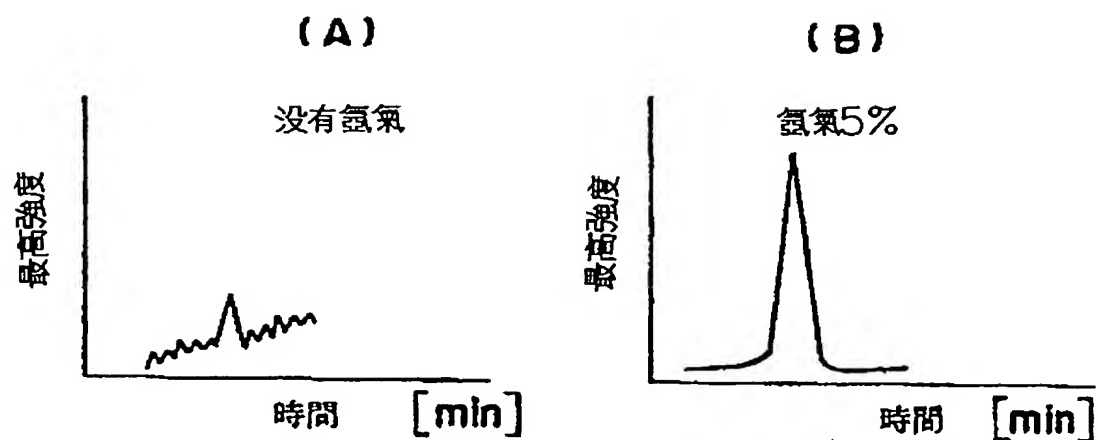
第 3 圖



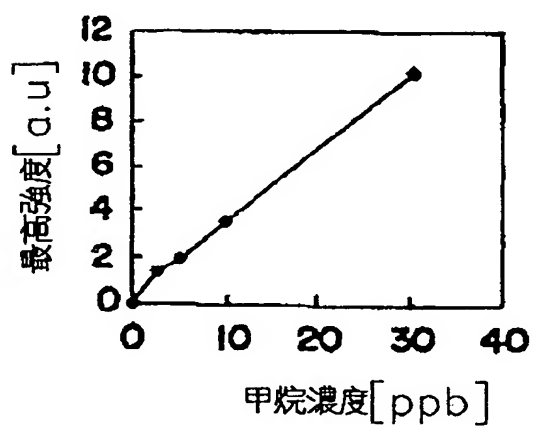
第 4 圖



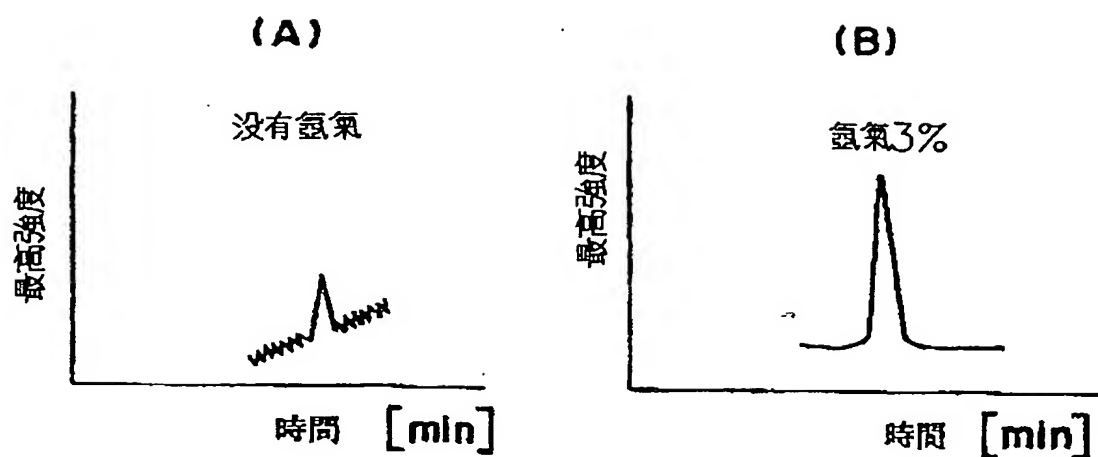
第 5 圖



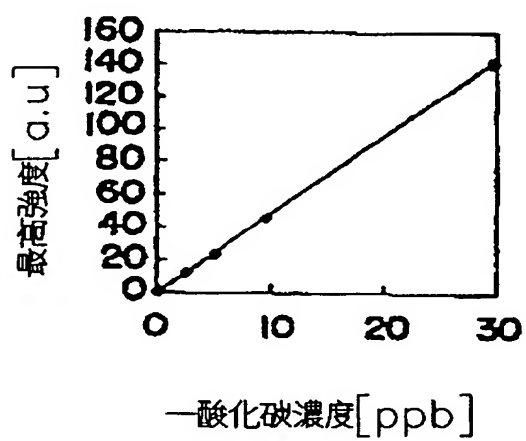
第 6 圖



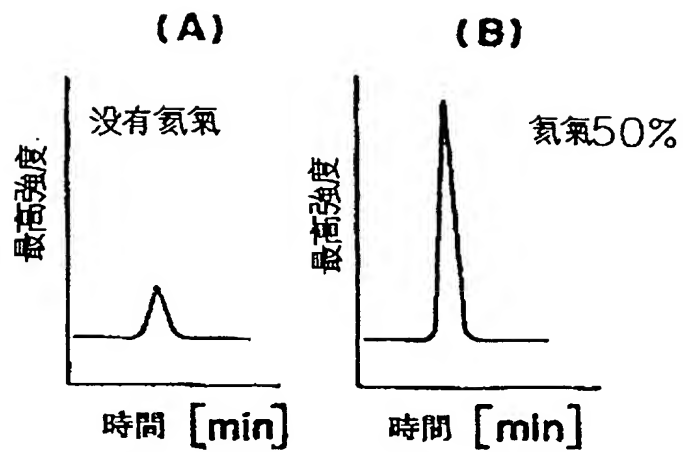
第 7 圖



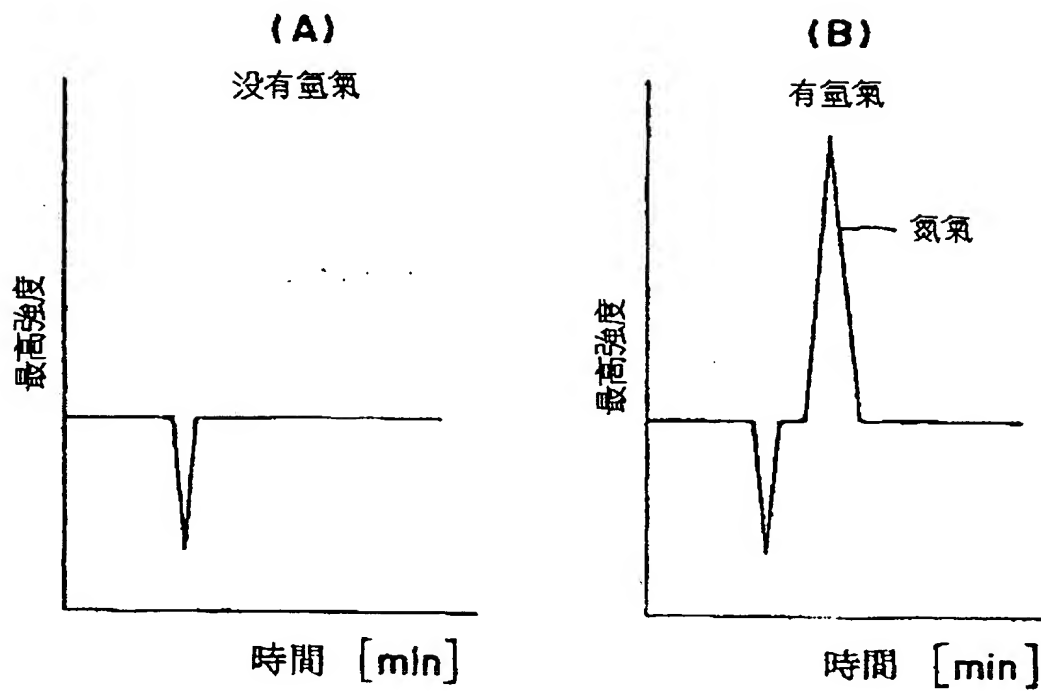
第 8 圖



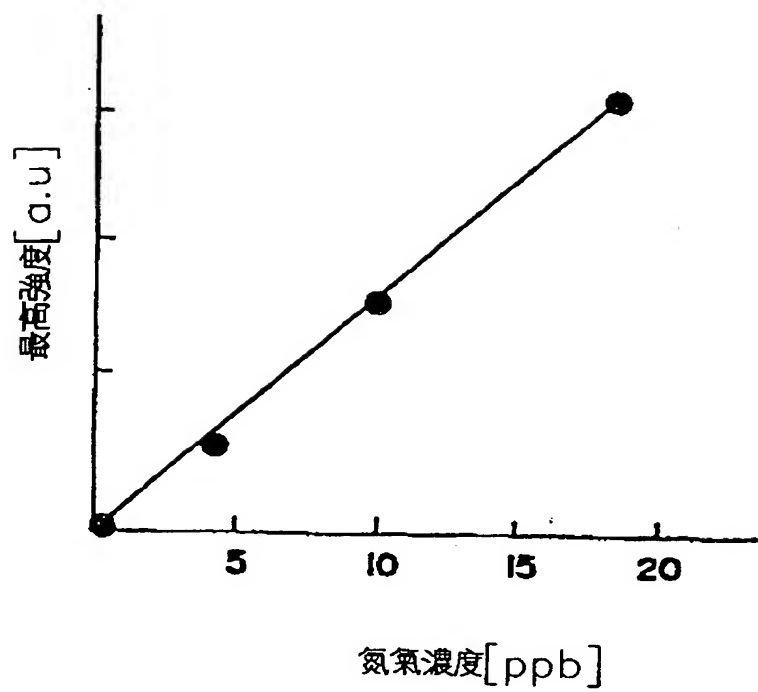
第 9 圖



第10圖



第11圖



第12圖

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.